

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3021930号

(P3021930)

(45)発行日 平成12年3月15日(2000.3.15)

(24)登録日 平成12年1月14日(2000.1.14)

(51)Int.Cl.
C 30 B 29/32
C 04 B 35/49
C 23 C 18/12
H 01 B 3/00

識別記号

F I
C 30 B 29/32
C 23 C 18/12
H 01 B 3/00
C 04 B 35/49

A
F
Y

請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-57242
(22)出願日 平成4年2月12日(1992.2.12)
(65)公開番号 特開平6-116095
(43)公開日 平成6年4月26日(1994.4.26)
(審査請求日 平成9年8月13日(1997.8.13))
(31)優先権主張番号 特願平3-40592
(32)優先日 平成3年2月13日(1991.2.13)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(73)特許権者 000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(72)発明者 小木 勝実
埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
(72)発明者 曽山 信幸
埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
(72)発明者 三枝 明彦
埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
(74)代理人 100081352
弁理士 広瀬 章一 (外2名)
審査官 北村 明弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜の結晶配向性制御方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶面が(111)軸方向に配向した白金基板上にチタン酸ジルコニア酸鉛またはランタン含有チタン酸ジルコニア酸鉛のゾルーゲル法前駆体溶液を塗布し、加熱して基板上に強誘電体薄膜を形成する方法において、

前記加熱が150～550°Cの温度範囲に保持する熱処理と、その後の550～800°Cの温度範囲に保持して結晶化させる焼成を含み、

(1) 前記熱処理を150～250°Cの温度範囲で行い、焼成後に(111)面に優先的に配向した強誘電体薄膜を生成させるか、または

(2) 前記熱処理を250～350°Cの温度範囲で行い、焼成後に(111)面と(100)面に優先的に配向した強誘電体薄膜を生成させるか、または

2

(3) 前記熱処理を450～550°Cの温度範囲で行い、焼成後に(100)面と(200)面に優先的に配向した強誘電体薄膜を生成させる、ことを特徴とする、特定軸方向に優先的に結晶配向した強誘電体薄膜を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチタン酸ジルコニア酸鉛(PZT)またはランタン含有チタン酸ジルコニア酸鉛(PLZT)からなる強誘電体薄膜の結晶配向性制御方法に関する。PZT薄膜やPLZT薄膜は、例えば赤外線センサー、圧電フィルター、振動子、レーザの変調素子、光シャッター、キャバシター膜、不揮発性のメモリー等に用いられており、鮮明な微細パターンを形成することができる優れた物性を具えている。本発明は、このPZT強誘電

体薄膜の結晶配向性を制御する方法に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】P Z T 強誘電体薄膜やP L Z T 薄膜を基板上に形成する方法としては、(i)粉末状複合酸化物のペーストを基板上に塗布して乾燥焼結する方法、(ii)スパッタリングによる方法、(iii)相当する金属アルコキシド化合物等の複合化合物前駆体ソルを基板上に塗布して熱分解した後結晶化させるいわゆるゾルーゲル法等が知られている。強誘電体薄膜は分極反転の現象を利用するため結晶歪による膜の疲労が問題となっており、その歪を抑えるために膜の単結晶化もしくは分極軸方向への配向成長等が解決策として検討されている。このうち特定の軸方向に結晶を配向させた配向膜に関しては、スパッタリング法によって成膜したP Z T 薄膜についての報告が比較的多く見られが、ゾルーゲル法によって薄膜を形成する場合の結晶配向性についての報告は少ない。ゾルーゲル法は低い温度で良好な特性を有する薄膜が得られるので、経済性および取扱いの簡便さの面から有利な方法であり最近注目されている。ところで、従来、ゾルーゲル法によって薄膜を形成する場合、薄膜の結晶配向性は、基板自体の結晶軸方向に依存し、多くの場合、薄膜の結晶は基板の結晶軸方向に一致することによく知られている。ところが、基板自体の結晶軸方向と異なる配向性を示す場合もあり、薄膜の結晶配向性を信頼性よく制御するのは必ずしも容易ではなかった。

【0003】

【課題の解決手段：発明の構成】本発明によれば、ゾルーゲル法によってP Z T 薄膜やP L Z T 薄膜を形成する際に、原料溶液(前駆体溶液)を基板に塗布した後に施す熱処理の温度によりこれら薄膜の結晶配向性が異なることが見出された。本発明は上記知見に基づくものであり、原料溶液を基板に塗布した後の熱処理温度を調整することにより信頼性よくP Z T 薄膜およびP L Z T 薄膜の結晶配向性を制御する方法を提供する。具体的には、結晶面が(111)軸方向に配向した白金基板上にチタン酸ジルコン酸鉛またはランタン含有チタン酸ジルコン酸鉛の前駆体溶液を塗布し、加熱して強誘電体薄膜を形成する方法において、該前駆体溶液を基板上に塗布した後、まず所望の結晶配向をもたらす150～550°Cの温度範囲で熱処理を行い、その後550～800°Cで焼成して結晶化することにより、薄膜の結晶面を熱処理温度に従った特定軸方向に優先的に配向させることを特徴とする強誘電体薄膜の結晶配向性制御方法が提供される。更に本発明によれば、基板上に塗布した前駆体溶液を結晶化前に150～250°Cで熱分解させ、その後加熱して結晶化することにより薄膜の結晶の(111)面を優先的に配向させる強誘電体薄膜の結晶配向性制御方法が提供される。また本発明によれば、基板上に塗布した前駆体溶液を結晶化前に250～350°Cで熱分解させ、その後加熱して結晶化することにより薄膜の結晶の(111)

晶の(111)面と(100)面を優先的に配向させる強誘電体薄膜の結晶配向性制御方法が提供される。また本発明によれば、基板上に塗布した前駆体溶液を結晶化前に450～550°Cで熱分解させ、その後加熱して結晶化させることにより薄膜の結晶の(100)面と(200)面を優先的に配向させる強誘電体薄膜の結晶配向性制御方法が提供される。

【0004】本発明の方法に使用される出発物質は、Pb, Zr, Ti, Laの有機酸塩、アルコキシド、 β -ジケトン錯

10 体等で、これらは当該技術分野においてよく知られており、均等的に使用できる。本発明において、P Z T 薄膜およびP L Z T 薄膜を製造する基板としては結晶面が(111)軸方向に配向した白金板が好適に用いられる。P Z T 薄膜およびP L Z T 薄膜の基板は、下部電極として利用するため導電性であることが必要であり、かつP Z T 薄膜およびP L Z T 薄膜と反応しないことが必要である。その点で白金は非常に好ましい下地材料である。白金は板状のものに限らず、他の基板上に成膜した白金薄膜でも同じように用いることができる。因みにシリコンウエハーを熱酸化させた基板上に白金を成膜すると(111)軸配向膜となる。

【0005】本発明は、P Z T 薄膜ないしP L Z T 薄膜の原料溶液である有機金属化合物の複合化合物前駆体ソルを前記(111)軸方向に配向した白金基板上に塗布した後、まず150～550°Cの温度で熱分解を行い、次いで600°C～800°Cに加熱焼成して結晶化させ、この結晶化前の熱処理温度を150～550°Cの範囲内で所定の温度範囲に調整することにより、P Z T 薄膜およびP L Z T 薄膜の結晶配向性を制御することができる。

30 具体的には、結晶化前の熱処理温度を150°C～250°Cに調整することにより(111)面が優先的に配向(成長)したペロブスカイト型のP Z T 薄膜結晶またはP L Z T 薄膜結晶を得ることができる。150°C未満の温度では熱分解が十分に進行せず、また250°Cを超えると(100)軸方向の配向性が次第に強まり(111)軸方向の優先性が低下する。また熱処理の温度を250～350°Cに調整することにより(111)面と(100)面に優先的に配向したペロブスカイト型のP Z T 薄膜結晶またはP L Z T 薄膜結晶を得ることができる。

40 热処理の温度が250°C未満であると(111)面が優先的になり、また350°Cを超えると450°Cまでは(111)面と(100)面を優先的に配向させることができなくなるため好ましくない。さらに熱処理温度を450～550°Cに調整することにより(100)面および(200)面を優先的に配向させたP Z T 薄膜を得ることができる。結晶化させる前の熱処理の温度が450°C未満であると(100)面以外の面の配向性が出るため、また550°Cを超えると結晶化が始まるため何れも好ましくない。また、結晶化温度が800°Cを超えるとP Z T 薄膜と白金とが反応し始め、充分な特性の薄

膜が得られないので、結晶化温度は800°C以下が好ましい。本発明の結晶配向性制御方法における結晶化前の熱分解温度温度範囲と薄膜結晶の優先配向面を次表に纏*

*めて示す。

【0006】

熱処理温度	優先配向面
150~250°C	(111)
250~350°C	(111)、(100)
450~550°C	(100)、(200)

【0007】実施例1

7.59gのPb(CH₃COO)₂·3H₂O、3.99gのZr(OBu)₄、2.73gのTi(Oi-Pr)₄を55gの2-エトキシエタノールに溶解してPZT複合化合物前駆体溶液(ゾル)からなる原料溶液を(111)軸方向に配向した白金基板上に塗布し、それぞれ200°C、300°C、400°Cおよび500°Cで15分間熱処理を行った後に600°Cで1時間結晶化させてPb_xZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃のPZT薄膜結晶を得た。このPZT薄膜のX線回折図を図1(A)~(D)に示す。なお、(A)は200°C、(B)は300°C、(C)は400°Cおよび(D)は500°Cの熱処理の場合をそれぞれ示す。図1の(A)はPZT薄膜結晶の優先配向軸が(111)であり、(B)は(111)および(100)であることが判る。また(C)は優先配向軸が特定されず、(D)は(100)および(200)に優先的に配向することを示している。本実施例において熱処理の時間をさらに長くすると(111)軸方向の配列がより優先的になると考えられる。

【0008】実施例2

結晶化前の熱処理を1時間行った以外は実施例1と同様にしてPZT薄膜結晶を形成した。このPZT薄膜のX線回折図を図2(A)~(D)に示す。なお(A)は200°C、(B)は300°C、(C)は400°C、(D)は500°Cの熱処理の場合をそれぞれ示す。この結果は図示するように

実施例1と同様の傾向を示した。

【0009】実施例3

実施例1および2で用いたものと同じ原料溶液を10時間還流して用いた他は実施例2と同様にしてPZT薄膜結晶を得た。X線回折図を実施例2と同様に図3に示した。

【0010】実施例4

7.20gのPb(CH₃COO)₂·3H₂O、3.94gのZr(OBu)₄、0.34gのLa(CH₃COO)₃·1.5H₂O、2.70gのTi(Oi-Pr)₄、55gの2-エトキシエタノールを使用して実施例1と同様に実施した。得られたPLZTはPb_{0.9}La_{0.1}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O₃であった。得られたX線回折図を図4(A)~(D)に示した。概ね実施例1~3と同様の傾向を示すが配向性の優先性はさらに改良されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(A)~(D)は実施例で得たPZT薄膜のX線回折図である。

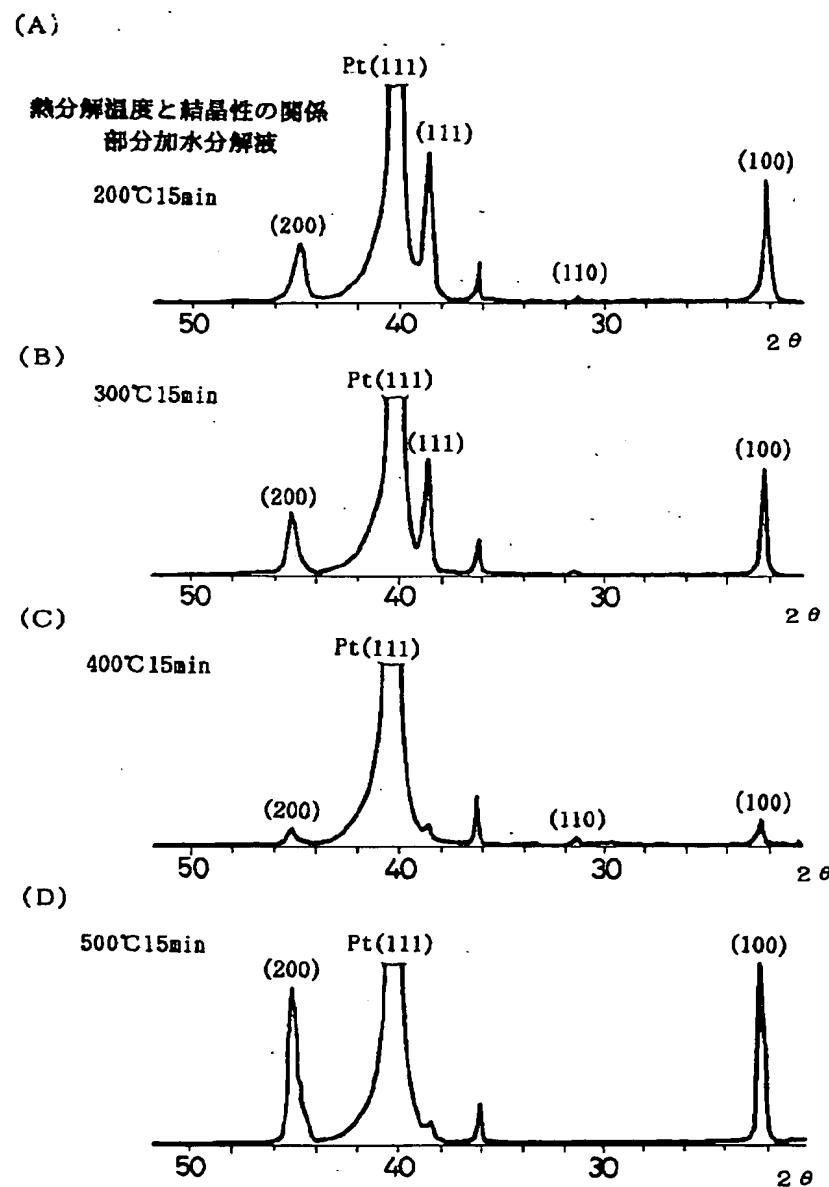
【図2】図2(A)~(D)は実施例で得たPZT薄膜のX線回折図である。

【図3】図3(A)~(D)は実施例で得たPZT薄膜のX線回折図である。

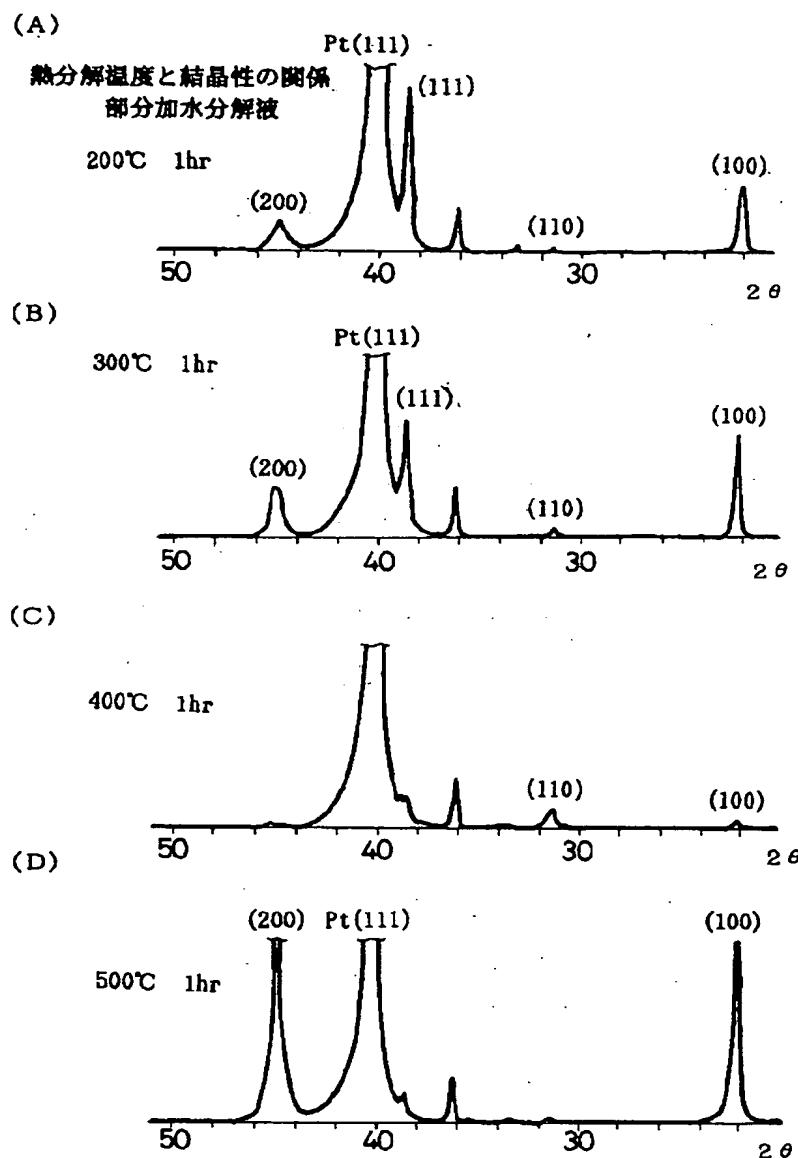
【図4】図4(A)~(D)は実施例で得たPZT薄膜のX線回折図である。

20 La(CH₃COO)₃·1.5H₂O、2.70gのTi(Oi-Pr)₄、55gの2-エトキシエタノールを使用して実施例1と同様に実施した。

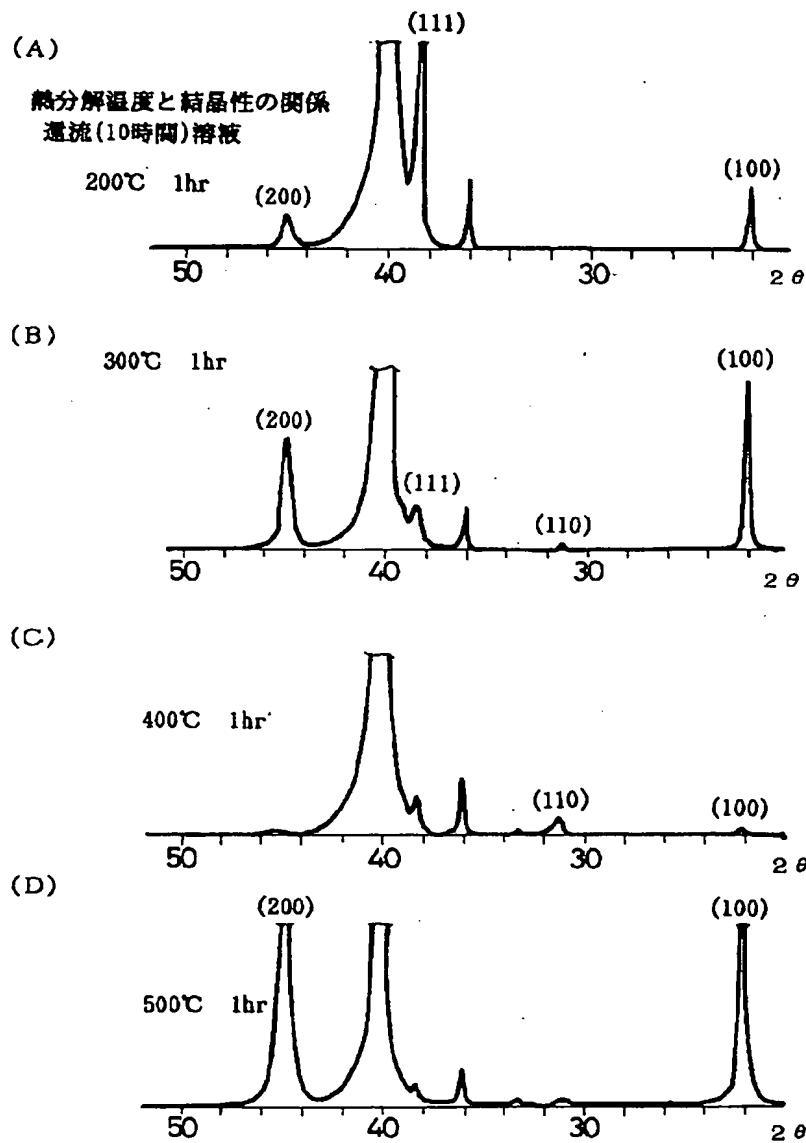
【図1】



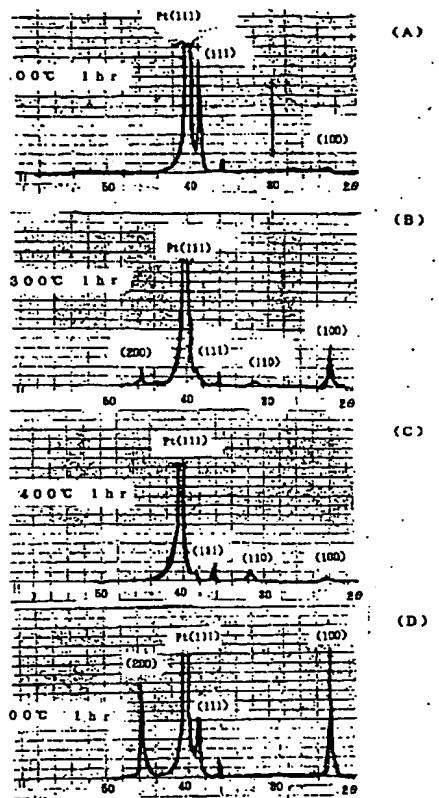
【図2】



〔図3〕



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平2-6335 (J P, A)
 特開 平3-69512 (J P, A)
 特開 昭63-239880 (J P, A)
 特開 昭57-82121 (J P, A)
 特開 昭60-200403 (J P, A)
 特開 平5-221643 (J P, A)
 特開 平6-5948 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
 C30B 29/32
 C04B 35/49
 C23C 18/12
 H01B 3/00
 B01J 19/00